## .WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/41323

C09D 201/00

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

19. August 1999 (19.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01009

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1999 (12.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 06 445.4

17. Februar 1998 (17.02.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HER-BERTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLATTER, Karsten [DE/DE]; Ammerstrasse 10, D-50374 Erftstadt (DE). NIGGEMANN, Frank [DE/DE]; Innere Munchnerstrasse 32, D-84036 Landshut (DE). ZIMMERMANN, Frank [DE/DE]; Fasanenweg 5a, D-84160 Frontenhausen (DE).
- (74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, JP, KR, LT, LV, MX, NO, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING POWDER COATINGS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERÜBERZÜGEN

#### (57) Abstract

The invention relates to a method for producing powder coatings on metallic or non-metallic surfaces, characterized in that coating powder compositions are used which contain resins which can be cross-linked by functional groups capable of forming hydrogen bridge bonds. According to the invention said functional groups are present at a concentration of more than 100 mmol/kg coating powder composition, the coating powder compositions are applied onto the substrate and melted and cured by NIR irradiation.

#### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Pulverüberzügen auf metallischen oder nichtmetallischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden, die Harze enthalten, welche über funktionelle Gruppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, vernetzt werden können, wobei die funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 100 mmol/kg Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind, die Pulverlack-Zusammensetzungen auf das Substrat aufgebracht werden und durch NIR-Bestrahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet werden.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	· SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
· AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB .	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi ·	US	Vereinigte Staaten von
CA .	Kanada .	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger '	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal ·		•
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/41323 PCT/EP99/01009

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERÜBERZÜGEN

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Pulverüberzügen für metallische und nichtmetallische Substrate wie Holz- und Kunststoffsubstrate, Glas und Keramik.

5

10

15

20

25

Die dekorative und funktionale Beschichtung von Oberflächen mit Pulverlacken hat aufgrund der hohen Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie der günstigen Beurteilung aus der Sicht des Umweltschutzes bei der Beschichtung von Metallen ein breites Anwendungsgebiet gefunden. Zahlreiche Pulverlackformulierungen für die verschiedenen Einsatzgebiete wurden entwickelt. Die bisher zur Verfügung stehenden Verfahren zur Aushärtung von Pulverlacken erfordern, daß das auf dem Substrat abgeschiedene Pulver zunächst durch Erwärmen auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur bzw. des Schmelzpunktes der Pulverlackformulierung aufgeschmolzen wird. Als Wärmequellen dienen z.B. Konvektionsöfen, Infrarot-Strahler oder Kombinationen aus beiden. Die Aushärtung der Pulverbeschichtung erfolgt für thermisch vernetztende Systeme typischerweise durch Erwärmung auf Temperaturen zwischen 140 und 200°C für einen Zeitraum von ca. 10 bis 30 Minuten.

Für UV-härtende Pulverlackformulierungen erfolgt die Aushärtung der aufgeschmolzenen Pulverschicht mit Hilfe von ultravioletter Strahlung innerhalb von wenigen Sekunden. Die Vernetzung der Pulverlacke erfolgt in der Regel über die Polymerisation von Doppelbindungen oder zyklischen Ethern nach radikalischem oder kationischem Reaktionsmechanismus.

Beide Verfahren haben Nachteile. Für thermisch härtende Pulverlacke sind hohe Temperaturen erforderlich, die einerseits eine Beschichtung von temperaturempfindlichen Oberflächen wie Holz oder Kunststoff nicht zulassen und andererseits bei Metallteilen einen erheblichen Energieeinsatz erfordern. Der Einsatz von UV-härtenden Pulverlacken erfordert zwei Prozeßschritte, da zunächst das Pulver durch Erwärmung aufgeschmolzen

werden muß und anschließend in einem zeiten Schritt die Aushärtung mit UV-Strahlung erfolgt. Außerdem ist die Aushärtung von pigmentierten Pulverlacken in größeren Schichtdicken schwierig, da die UV-Strahlung von den farbgebenden Komponenten absorbiert wird und damit eine Durchhärtung der Beschichtung erschwert ist.

**5**.

10

Über die geschilderten üblichen Härtungsverfahren hinaus ist eine Methode bekannt, nach welcher Pulverlacke mit Hilfe von Strahlung aus dem nahen Infrarotbereich (NIR-Strahlung) ausgehärtet werden können durch Ausnutzung von hoher Strahlungsintensität (entsprechend Bär, Sedelmeyer, "Fokussierte NIR-Technologie" Jahresfachtagung "Die EPS-Praxis 1997", Bad Neuheim 27.-28.11.97). Durch diese Methode ist es möglich, das Aufschmelzen und die Aushärtung von Pulverlacken in einem Prozeßschritt vorzunehmen, wobei hohe Härtungstemperaturen erreicht werden können, ohne daß es zu einer wesentlichen Erwärmung des beschichteten Substrates kommt. Bezüglich Eigenschaften wie Beschichtungsqualität und Härte sind die erzielten Beschichtungen jedoch nicht immer zufriedenstellend und reproduzierbar zu gewährleisten.

. 15

Gemäß GB-A 2,056,885 wird ein Verfahren zur Beschichtung von Cellulose-Material wie Holz und Papier beschrieben, bei dem eine Pulverbeschichtung aufgetragen und strahlengehärtet wird. Die IR-Bestrahlung erfolgt in einem Bereich von 1 bis 5  $\mu$ m (Mikrometer) in einem Zeitraum von 20 bis 120 Sekunden und erfordert somit einen realtiv höheren Energieaufwand zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften.

20

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem Pulverlacküberzüge erzielt werden durch Aufschmelzen und Aushärten von Pulverlack-Zusammensetzungen in einem Prozeßschritt bei kurzen Aushärtungszeiten, wobei sich die Überzüge durch eine gleichmäßige Beschichtung und verbesserte mechanische Eigenschaften sowie eine verbesserte Lösemittelbeständigkeit auszeichnen.

30

25

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei welchem Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden, die Harze enthalten, welche über funktionelle Gruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, vernetzt werden können, wobei diese funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 5

10

15

20

25

30

100 mmol/kg Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind, die Pulverlack-Zusammensetzungen auf das Substrat aufgebracht werden und durch NIR-Bestrahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet werden.

Beispielsweise können Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden auf der Basis von Polyesterharzen, Epoxidharzen, (Meth)acrylharzen und ggf. Vernetzerharzen. Als zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigte funktionelle Gruppen können die Harze beispielsweise OH, COOH, RNH, NH<sub>2</sub> und/oder SH enthalten. Als Vernetzerharze sind beispielsweise di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Dicyandiamid, Phenolharze und/oder Aminoplaste geeignet. Die funktionellen Gruppen können dabei an dem zu vernetzenden Bindemittel und/oder and dem Vernetzerharz (Härter) gebunden sein.

Die Menge der erfindungsgemäß funktionalisierten Bindemittel und Härter wird so gewählt, daß die funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 100 mmol/kg in der Pulverlackzusammensetzung enthalten sind. Beispielsweise können die Zusammensetzungen 15 bis 95 Gew.-% der erfindungsgemäß funktionalisierten Harze, wie z.B. Polyester, Epoxidharze und/oder (Meth)acrylatharze und/oder 0,1 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäß funktionalisierten Härter enthalten. Dabei können als Bindemittel beispielsweise enthalten sein 20 bis 95 Gew.-% eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters und/oder 15 bis 95 Gew.-% eines hydroxyfunktionalisierten Polyesters. Erfindungsgemäße Härter, die beispielsweise für die Aushärtung von Epoxid-Bindemitteln in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% eingesetzt werde, können beispielsweise sein di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Dicyandiamid, Phenolharze und/oder Aminoplaste. Dabei beziehen sich die vorstehenden Angaben "mmol/kg" und "Gew.-%" jeweils auf die fertige Pulverlackzusammensetzung (die gegebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe und weitere Additive enthält).

Zur zusätzlichen Beschleunigung der Vernetzungsreaktion können die aus der thermischen Vernetzung bekannten Katalysatoren in der erfindungsgemäßen Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sein. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise Zinnsalze, Phosphide, Amine und Amide. Sie sind bespielsweise in Mengen von 0,02 bis 3 Gew.-% einsetzbar

5

10

15

Bevorzugt kommen derartige Vernetzungskatalysatoren zum Einsatz.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Pulverlack-Zusammensetzungen, welche als weitere Komponenten in der Pulverlacktechnologie übliche Bestandteile, wie Pigmente und/oder Füllstoffe sowie weitere Lackadditive enthalten können, auf das zu beschichtende Substrat nach üblichen Methoden aufgetragen und anschließend durch NIR-Strahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet. Das Aufschmelzen und Aushärten beträgt im allgemeinen weniger als 7 Minuten, beispielsweise 1 Sekunde bis 300 Sekunden, abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung des Pulverlackes.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyester können üblicherweise durch Reaktion von Polycarbonsäuren, deren Anhydriden und/oder Estern mit Polyalkoholen hergestellt werden, wie sie beispielsweise beschrieben sind bei D.A. Bates, "The Science of Powder Coatings", Vol. 1 u. 2, Gardiner House, London, 1990. Bevorzugt werden hydroxyund/oder carboxyfunktionalisierte Polyesterharze verwendet. Die Hydroxy- und Carboxyfunktionen können durch geeignete Auswahl der Ausgangsstoffe und/oder deren Mengenanteile eingeführt werden.

- Es sind auch Mischungen aus carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyestern einsetzbar. Die erfindungsgemäßen carboxylfunktionalisierten Polyester haben üblicherweise eine Säurezahl von 10 bis 200 mg KOH/g Harz und die hydroxylfunktionalisierten Polyester eine OH-Zahl von 10 bis 200 mg KOH/g Harz.
- Als Härter für die Polyesterharze sind übliche Härte, wie beispielsweise cycloaliphatische, aliphatische oder aromatische Polyisocyanate, epoxidgruppenhaltige Vernetzer, wie beispielsweise Triglycidylisocynaorat (TGIC), Polyglycidylether auf Basis Diethylenglykol, glycicylfunktionalisierte (Meth)acrylcopolymere sowie amino-, amidooder hydroxylgruppenhaltige Vernetzer einsetzbar. Beispielsweise lassen sich carboxyfunktionalisierte Polyester mit Hilfe von mehrfunktionallen Epoxiden oder mehrfunktionallen Hydroxyalkylamiden vernetzen. Hydroxylfunktionalisierte Polyester vernetzen beispielsweise mit mehrfunktionellen Isocyanaten, die beispielsweise durch

5

10

15

20

25

30

Bildung von Urethdiongruppen reversibel blockiert sein können.

Desweiteren können auch (Meth)acrylatharze mit den erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen zum Einsatz kommen. Diese können beispielsweise aus Alkyl(meth)acrylaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und olefinischen Monomeren wie Styrol und/oder Styrolderivaten hergestellt werden. Es kann sich auch um modifizierte Vinylcopolymere, beispielsweise auf der Basis glydicylgruppenhaltiger Monomerer und eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomerer, z.B. Alkyl(meth)acrylat, Styrol, Styrolderivate, (Meth)acrylamid handeln oder um gepfropfte Vinylcopolymere, die beispielweise mit ethylenisch ungesättigten Säuren, Säurederivaten oder deren Anhydriden gepfropft sind.

Bevorzugt werden hydroxyfunktionelle (Meth)acrylatharze verwendet.

Als übliche Härter für (Meth)acrylatharze werden beispielsweise feste Dicarbonsäuren, beispielsweise mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie carboxyfunktionelle Polymere eingesetzt.

Der verwendete Ausdruck "(Meth)acryl" steht für "Acryl" und/oder "Methacryl".

Die Einführung der erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen kann auch über die zur Vernetzung der Pulverlacke eingesetzten Härterkomponenten eingeführt werden. Dies können sein hydroxy-, carboxy-, amid- oder amingruppenhaltige Härter, insbesondere vom Verbindungstyp R<sub>2</sub>NH, RNH<sub>2</sub> und CONHR, beispielsweise Aminoplastharze wie Dicyandiamid und seine Derivate, sowie Phenolharze, z.B. auf Basis von Phenol/Formaldehyd, mit einem OH-Äquivalentgewicht von 100 bis 200 g/mol, die als Härter für Epoxidharze eingesetzt werden. Darüber hinaus sind auch di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren und deren Derivate beispielsweise mit einem Carboxy-Äquivalentgewicht von 45 bis 500 g/mol verwendbar, die beispielsweise als Härter für epoxyfunktionelle Acrylatharze eingesetzt werden.

Beispiele für erfindungsgemäße Härter für Epoxidharze sind carboxylgruppenhaltige amidund/oder amingruppenhaltige Härter, beispielsweise Dicyanamid und seine Derivate, Carbonsäuren sowie Phenolharze.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Härter können z.B. in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, in der Pulverlackzusammensetzung enthalten sein. Beispielweise können enthalten sein 0,5 bis 5 Gew.-% Dicyandiamid, 1 bis 20 Gew.-% Phenolharz und/oder 1 bis 20 Gew.-% di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren.

Generell ist auch die Einführung von erfindungsgemäßen Thiolgruppen in die Pulverlack-Zsammensetzungen möglich.

10

15

20

5

Es sind auch Epoxy-Polyester-Hybridsysteme mit den erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen verwendbar, beispielsweise Systeme mit einem Epoxy-Polyester-Verhältnis von 50:50 oder 30:70. In derartigen Systemen sind die erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen im allgemeinen in der Polyesterkomponenten enthalten. Beispielsweise enthält eine derartige Polyesterkomponente Carboxylfunktionen.

Werden die erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen über die zur Vernetzung der Pulverlacke eingesetzten Härterkomponenten in die Zusammensetzung eingeführt, so können die zu vernetzenden Bindemitel frei von den erfindungsgemäß funktionellen Gruppen sein, beispielsweise ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze und/oder (Meth)acrylatharze, z.B. epoxyfunktionalisierte Acrylatharze. Die zu vernetzenden Bindemittel können jedoch auch zusätzlich die erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen tragen, beispielsweise Hydroxyl- und/oder Carboxylfunktionen.

25

30

Die erfindungsgemäßen Pulverlack-Zusammensetzungen können als weitere Komponenten die in der Pulverlacktechnologie üblichen Bestandteile wie Entgasungshilfsmittel, Verlaufsmittel, Mattierungsmittel, Texturierungsmittel, Lichtschutzmittel usw. enthalten. Vorzugsweise sind die bereis beschriebenen Vernetzungskatalysatoren in dem angegebenen Mengenbereich in der Pulverlack-Zusammensetzung enthalten. Das Verfahren eignet sich sowohl zur Aushärtung von Pulverklarlacken als auch für gefärbte Pulverlacke, die mit Hilfe von Pigmenten und Füllstoffen eingefärbt werden. Geeignete Pigmente und Füllstoffe sind dem Fachmann bekannt. Die Mengen liegen im üblichen, dem Fachmann

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungs	nummer: WO 99/41323
C09D 5/03, 201/02	A3	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	19. August 1999 (19.08.99)
		Vervientaciangsdatum.	17. Adgust 1777 (17.00.77)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01009

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1999 (12.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 06 445.4

17. Februar 1998 (17.02.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HER-BERTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLATTER, Karsten [DE/DE]; Ammerstrasse 10, D-50374 Erftstadt (DE). NIGGEMANN, Frank [DE/DE]; Innere Münchnerstrasse 32, D-84036 Landshut (DE). ZIMMERMANN, Frank [DE/DE]; Fasanenweg 5a, D-84160 Frontenhausen (DE).

(74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, JP, KR, LT, LV, MX, NO, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 30. September 1999 (30.09.99)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POWDER COATINGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERÜBERZÜGEN

#### (57) Abstract

The invention relates to a method for producing powder coatings on metallic or non-metallic surfaces, characterized in that coating powder compositions are used which contain resins which can be cross-linked by functional groups capable of forming hydrogen bridge bonds. According to the invention said functional groups are present at a concentration of more than 100 mmol/kg coating powder composition, the coating powder compositions are applied onto the substrate and melted and cured by NIR irradiation.

### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Pulverüberzügen auf metallischen oder nichtmetallischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden, die Harze enthalten, welche über funktionelle Gruppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, vermetzt werden können, wobei die funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 100 mmol/kg Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind, die Pulverlack-Zusammensetzungen auf das Substrat aufgebracht werden und durch NIR-Bestrahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet werden.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco -	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistzn
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi ·	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		-
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		•
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
			•				

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Ional Application No PCT/EP 99/01009

			PC1/EP 99	701009
A. CLASSII IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C09D5/03 C09D201/02			
				*
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and ISC		
	SEARCHED	and the		
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by classification	on symbols)		
IPC 6	C09D B05D			
Dogument-t				
COCUMENTAL	ion searched other than minimum documentation to the extent that so	uch documents are inclu	ded in the fields se	earched .
Electronia de				
Licetionic G	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical.	search terms used	
	. •			
C DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	avent nessenes		Relevant to claim No.
	oralismo, was managed, who appropriate, or allo follows	- Passages	······································	Acievan to Claim No.
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN			-1
	vol. 017, no. 426 (C-1094),			
	9 August 1993 (1993-08-09) & JP 05 092172 A (TAWADA:KK)			
	16 April 1993 (1993-04-16)			
	abstract			
Α .	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN			. 1
,,	vol. 096, no. 011,			
	29 November 1996 (1996-11-29)			,
	& JP 08 188632 A (SHOWA DENKO KK) 23 July 1996 (1996-07-23)	•	-	
	abstract	•		
. А	WO 92 01517 A (FRAUNHOFER GES FOR ;HOECHST ITALIA (IT))	SCHUNG	÷	1
	6 February 1992 (1992-02-06)			
	claims 1,6,7			
	<del></del>			
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family n	nembers are listed	in annex.
* Special cat	tegories of cited documents :	T* later document publi	shed after the inte	mational filing date
"A" docume conside	nt defining the general state of the art which is not ared to be of particular relevance	or priority date and cited to understand		
"E" earlier d	ocument but published on or after the international ate	invention "X" document of particul		
"L" docume	nt which may throw doubts on priority claim(s) or		step when the do	cument is taken alone
citation	or other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or		ed to involve an inv	ventive step when the
other n	neans			re other such docu- us to a person skilled
later th	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	"&" document member of	of the same patent	lamity
Date of the	actual completion of the International search	Date of mailing of th	ne international sec	urch report
27	7 July 1999	05/08/19	99	
Name and m	nalling address of the ISA	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Niaounak	cis, M	

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Itonal Application No PCT/EP 99/01009

C.(Continue	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	99/01009
Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 445 556 A (ARMCO INC) 11 September 1991 (1991-09-11) claims 1,4,8	1
Ą	GB 2 056 885 A (BLUNDELL PERMOGLAZE LTD) 25 March 1981 (1981-03-25) cited in the application claims 1,8,9,16,17	1
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
-		÷
		. :
	•	
		·
	·	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte Ional Application No PCT/EP 99/01009

				1.01/ 2.1 00/ 02003			
	atent document d in search report		Publication date	Patent fam member(s		Publication date	
JP	05092172	Α	16-04-1993	NONE			
JP	08188632	Α	23-07-1996	NONE			
WO	9201517	A	06-02-1992	IT 1243	350 B	10-06-1994	
				AT 129	440 T	15-11-1995	
					.836 B	04-08-1994	
				AU 8103	591 A	18-02-1992	
				DE 69114	135 D	30-11-1995	
	-		•	DE 69114	135 T	15-05-1996	
			•		410 T	11-03-1996	
				EP 0539		05-05-1993	
				ES 2081		01-03-1996	
					170 A	15-01-1993	
				US 5387	442 A	07-02-1995	
ΕP	0445556	Α	11-09-1991	US 5059	446 A	22-10-1991	
					011 T	15-12-1994	
					647 B	27-08-1992	
				AU 7103		15-08-1991	
				CA 2035		15-08-1991	
				DE 69105		19-01-1995	
			•	DE 69105		13-04-1995	
				ES 2064		01-02-1995	
				GR 3015		30-06-1995	
				JP 7068		14-03-1995	
				US 5176	755 <sup>.</sup> A	05-01-1993	
GB	2056885	Α	25-03-1981	GB 2055	619 A	11-03-1981	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte Ionales Aktenzeiche PCT/EP 99/01009

		i	101/61 33	701009
A KLASSI IPK 6	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C09D5/03 C09D201/02			
Nach der in	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK		
	RCHIERTE GEBIETE			
Recharchies IPK 6	rter Mindestprühstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo CO9D B05D	ole )		
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so			
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und	d evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
CAISWE	CENT ICH ANCECEUENE INTERI ACCA		<del></del>	
Kategorie*	SENTUCH ANGESEHENE UNTERLAGEN	e desia Data	nder Tell:	B
Kalegolis	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	•		1
	vol. 017, no. 426 (C-1094),			
	9. August 1993 (1993-08-09) & JP 05 092172 A (TAWADA:KK),		•	
	16. April 1993 (1993-04-16)			
•	Zusammenfassung			
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN			•
	vol. 096, no. 011,			. 1.
	29. November 1996 (1996-11-29)			
	& JP 08 188632 A (SHOWA DENKO KK) 23. Juli 1996 (1996-07-23)	) <b>,</b> · ·		
	Zusammenfassung	•	İ	
			,	
Α	WO 92 01517 A (FRAUNHOFER GES FOR	RSCHUNG		1
	;HOECHST ITALIA (IT)) 6. Februar 1992 (1992–02–06)			
	Ansprüche 1,6,7			
<u> </u>	_	-/		
entne	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ahmen	X Siehe Anhang F	Patentiamilie	
"A" Veröffer	ntlichung, die den allgemeinen Stand, der Technik definiert.	oder dem Prioritätsd	latum veröffentlicht	internationalen Anmeldedatum worden ist und mit der
aber ni	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erfindung zugrundel	liegenden Prinzips o	zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden
Anmei	dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben "X" Veröffentlichung von	besonderer Bedeut	tung; die beanspruchte Erfindung
	nationally, are geological lat, einen Phoniaisanspruch zweiteinalt er-	kann allein autgrund	l dieser Veröffentlich	hung nicht als neu oder auf
soil od	in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie litht)	tenti incent and adj ci	minemiserior religion	ar ceroneno periaciner
"O" Veröffer	ntlichung, die sich auf eine mündliche Ottenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	verden, wenn die Ve Veröffentlichungen d	eröffentlichung mit i dieser Kategorie in '	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
P veroner	itlichting, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung til: *&" Veröffentlichung, die	reinen Fachmann ı	nahellegend ist
	Abschlusses der Internationalen Racherche	Absendedatum des		
27	7. Juli 1999	05/08/19	999	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Be	diensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Nt 2280 HV Rijswijk			·
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Niaounak	cis, M	

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01009

ategorie*	rng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bazeichnung der Veröffantlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
١	EP 0 445 556 A (ARMCO INC) 11. September 1991 (1991-09-11) Ansprüche 1,4,8	1
	GB 2 056 885 A (BLUNDELL PERMOGLAZE LTD) 25. März 1981 (1981-03-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,8,9,16,17	1
-		
		·
		-

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01009

lm Recherchenbericht ngeführtes Patentookument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 05092172 A	16-04-1993	KEINE	
JP 08188632 A	23-07-1996	KEINE	
WO 9201517 A	06-02-1992	IT 1243350 B AT 129440 T AU 651836 B AU 8103591 A DE 69114135 D DE 69114135 T DK 539410 T EP 0539410 A ES 2081486 T FI 930170 A US 5387442 A	10-06-1994 15-11-1995 04-08-1994 18-02-1992 30-11-1995 15-05-1996 05-05-1993 01-03-1996 15-01-1993
EP 0445556 A	11-09-1991	US 5059446 A AT 115011 T AU 627647 B AU 7103491 A CA 2035609 A DE 69105554 D DE 69105554 T ES 2064779 T GR 3015272 T JP 7068199 A US 5176755 A	07-02-1995 22-10-1991 15-12-1994 27-08-1992 15-08-1991 15-08-1991 19-01-1995 13-04-1995 01-02-1995 30-06-1995 14-03-1993
GB 2056885 A	25-03-1981	GB 2055619 A	11-03-1981